ELECTROCHROMIC ELEMENT

Patent Number:

JP4328723

Publication date:

1992-11-17

Inventor(s):

KOSEKI KEIICHI; others: 03

Applicant(s):

TONEN CORP

Requested Patent:

☐ JP4328723

Application Number: JP19910098772 19910430

Priority Number(s):

IPC Classification:

G02F1/15; G02F1/161

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To obtain the electrochromic element which prevents the penetration of a radiation curing adhesive onto an electrochromic(EC) electrode and has excellent durability by using the above-mentioned adhesive for sealing. CONSTITUTION: A microporous film of polyethylene which is impregnated with an electrolyte soln, prepd. by dissolving lithium trifluoromethane sulfonate as an electrolyte into polyethylene glycol monoethr is used as a solid electrolyte thin film 11. The film of WO3 is formed on the transparent electrode 13 formed on a transparent glass substrate as the EC electrode 14 and a counter electrode 16 is formed by forming the film of the transparent electrode on the glass substrate 15. The solid electrolyte thin film 11 is crimped between the glass substrates 12 and 15 and the circumference is sealed with the urethane acrylate adhesive having good affinity to the respective constituting electrode layers and the electrolyte film. The curing time is shortened in this way.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

04-328723

(43)Date of publication of application: 17.11.1992

(51)Int.CI.

G02F 1/15 G02F 1/161

(21) Application number: **03-098772**

(71)Applicant : TONEN CORP

(22)Date of filing:

30.04.1991

(72)Inventor: KOSEKI KEIICHI

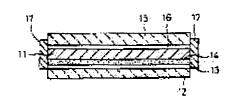
SAKURADA SATOSHI IZUMI TAKAYUKI MUKODA KUMIKO

(54) ELECTROCHROMIC ELEMENT

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the electrochromic element which prevents the penetration of a radiation curing adhesive onto an electrochromic (EC) electrode and has excellent durability by using the abovementioned adhesive for sealing.

CONSTITUTION: A microporous film of polyethylene which is impregnated with an electrolyte soln. prepd. by dissolving lithium trifluoromethane sulfonate as an electrolyte into polyethylene glycol monoethr is used as a solid electrolyte thin film 11. The film of WO3 is formed on the transparent electrode 13 formed on a transparent glass substrate as the EC electrode 14 and a counter electrode 16 is formed by forming the film of the transparent electrode on the glass substrate 15. The solid electrolyte thin film 11 is crimped between the glass substrates 12 and 15 and the circumference is sealed with the urethane acrylate adhesive having good affinity to the respective constituting electrode layers and the electrolyte film. The curing time is shortened in this way.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-328723

(43)公開日 平成4年(1992)11月17日

(51) Int.Cl.5

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示簡所

G 0 2 F 1/15

507

8807-2K

1/161

8807-2K

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号

特顏平3-98772

(22)出願日

平成3年(1991)4月30日

(71)出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72)発明者 古関 惠一

埼玉県入間郡大井町西鶴ケ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 桜田 智

埼玉県入間郡大井町西鶴ケ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 泉 孝幸

埼玉県入間郡大井町西鶴ケ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(74)復代理人 弁理士 青木 朗 (外4名)

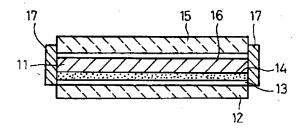
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロクロミツク素子

(57)【要約】

【目的】 封止用接着剤が硬化中にエレクトロクロミック電極にしみ込んで動作不能になることを防止する、また、接着剤(封止)の耐久性を向上させる。

【構成】 固体高分子多孔性薄膜の空孔中にイオン導電体を充填してなる電解質薄膜を電解質として用い、該電解質薄膜をエレクトロクロミック電極を表面に形成した透明基板の間に挟持し、封止して成るエレクトロクロミック素子において、前記封止に紫外線硬化接着剤が用いられていることを特徴とするエレクトロクロミック素子。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子多孔性薄膜の空孔中にイオン 導電体を充填してなる電解質薄膜を電解質として用い、 該電解質薄膜をエレクトロクロミック電極を表面に形成 した透明基板の間に挟持し、封止して成るエレクトロク ロミック素子において、前記封止に放射線硬化接着剤が 用いられていることを特徴とするエレクトロクロミック 素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はエレクトロクロミック素子に係り、より詳しく述べると固体高分子多孔性薄膜の空孔中に電解質を充填してなる電解質薄膜を用いたエレクトロクロミック素子の封止技術に関する。

[0002]

【従来の技術】電圧によって物質の色が可逆的に変化するエレクトロクロミック(EC)現象を応用した素子に関心が高まっている。エレクトロクロミック素子(ECD)は明るく見やすい、大面積表示が可能である、メモリー性がある(消費電力が少ない)などの特性を有し、このような特徴を活かした応用として、株価表示、メッセージボード、案内板などの大型表示板、また自動車の防眩ミラー、調光ガラス(窓)、サングラスなどの調光素子がある。

【0003】ECDの構造はエレクトロクロミック電極 (WOa)と対極の間に電解質を配置して成り、両電極間に電圧を印加するとWOa が電解質からのイオンと電源からの電子でカソード還元されて着色するものである。対極は、これもエレクトロクロミック電極で構成して着色表示に利用することもできる。また、エレクトロクロミック電極 (WOa)と対極の間に電解質を封止するパネルは、一般的に、エポキシ接着剤を用いて作成されている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、実際にエポキシ接着剤を用いてエレクトロクロミック素子を作成してみたところ、エポキシ接着剤は硬化時間が約30分と長いために、その間にエレクトロクロミック電極上へしみ込んでしまい、その接着剤で覆われた電極面ではエレクトロクロミック素子として動作しなくなった。これは、エレクトロクロミック素子が電極反応を利用する電 40 流素子であるためであり、液晶パネルのように電極素子では問題にならないことである。

【0005】また、エレクトロクロミック案子は、エレクトロクロミック窓の如く屋外で使用される場合が多いが、エポキシ接着剤は耐光性に必ずしも優れず、耐久性が充分でないという問題もある。そこで、本発明は、このような問題を解決し、接着剤のエレクトロクロミック電極上へのしみ込みを防止した、かつ耐久性に優れたエレクトロクロミック素子を提供することを目的とする。

[0006]

2

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、固体高分子多孔性薄膜の空孔中にイオン 導電体を充填してなる電解質薄膜を電解質として用い、 該電解質薄膜をエレクトロクロミック電極を表面に形成 した透明基板の間に挟持し、封止して成るエレクトロクロミック素子において、前記封止に放射線硬化接着剤が 用いられていることを特徴とするエレクトロクロミック素子を提供する。

【0007】本発明に用いられる電解質は、固体高分子 10 多孔性薄膜の空孔中にイオン導電体を充電してなる電解 質薄膜からなる。この電解質薄膜は全体としては固体として取扱うことができ、液漏れの心配がなく、しかもイオン電導性に優れることができる。また、薄膜化が可能である。このような固体高分子多孔性薄膜としては、膜 厚が0.1 μm~50μm、空孔率が40%~90%、破断強度が 200kg/cm²以上、平均貫通孔径が 0.001μm~1.0μmのものが好ましく使用される。

【0008】 薄膜の厚さは一般に0.1 μm~50 μmであり、好ましくは0.1 μm~25 μmである。厚さが0.1 μ m未満では支持膜としての機械的強度の低下および取り扱い性の面から実用に供することが難しい。一方、50 μ mを超える場合に実効抵抗を低く抑えるという観点から好ましくない。多孔性薄膜の空孔率は、40%~90%とするのがよく、好ましくは60%~90%の範囲である。空孔率が40%未満では電解質としてのイオン導電性が不十分となり、一方90%を超えると支持膜としての機能的強度が小さくなり実用に供することが難しい。

【0009】平均貫通孔径は、空孔中にイオン導電体を固定化できればよいが、一般に 0.001μm~1.0μmである。好ましい平均貫通孔径は高分子膜の材質や孔の形状にもよる。高分子膜の破断強度は一般に 200kg/cm²以上、より好ましくは 500kg/cm²以上を有することにより支持膜としての実用化に好適である。本発明に用いる多孔性薄膜は上記のようなイオン導電体の支持体としての機能をもち、機械的強度のすぐれた高分子材料からなる。

【0010】化学的安定性の観点から、例えばポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ピニリデンを用いることができるが、本発明の多孔構造の設御・一つできるが、本発明の多孔構造の設定を高分子材料の1例は、特に重量平均分子量が5×10%以上のポリオレフィンである。すなわち、オレフィンの単独重合体または共重合体の、結晶性の線状ポリオレフィンで、その重量平均分子量が5×10%以上、好ましくは1×10%~1×107のものである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、ポリプデンー1、ポリ4ーメチルペンテンー1などがあげられる。これらのうちでは重量平均分子量が5×10%以上のポリエチレンまたはポリプロピレンが好ましない。ポリオレフィンの重量平均分子量は、得られる透過

30

膜の機械的強度に影響する。超高分子量ポリオレフィン は、超延伸により極薄で高強度の製膜を可能とし、実効 抵抗の低い高イオン導電性薄膜の支持体とする。重量平 均分子量が5×10⁵ 未満のポリオレフィンを同時に用い ることができるが、重量平均分子量が5×10°以上のポ リオレフィンを含まない系では、超延伸による極薄高強 度の膜が得られない。上記のような多孔性薄膜は次のよ うな方法で製造できる。超高分子量ポリオレフィンを流 動パラフィンのような溶媒中に1重量%~15重量%を加 熱溶解して均一な溶液とする。この溶液からシートを形 10 成し、急冷してゲル状シートとする。このゲル状シート 中に含まれる溶媒量を、塩化メチレンのような揮発性溶 剤で抽出処理して10重量%~90重量%とする。このゲル 状シートをポリオレフィンの融点以下の温度で加熱し、 面倍率で10倍以上に延伸する。この延伸膜中に含まれる 溶媒を、塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出除去し た後に乾燥する。

【0011】別の好適な高分子材料の例はポリカーボネ ートで、この場合の固体高分子多孔性薄膜はポリカーボ ネート薄膜に対し原子炉中で荷電粒子を照射し、荷電粒 20 子が通過した飛跡をアルカリエッチングして孔を形成す る方法で作製することもできる。このような薄膜は例え ばニュークリポアー・メンプレンとしてポリカーボネー ト及びポリエステル製品が上市されている。

【0012】そのほか、ポリエステル、ポリメタアクリ レート、ポリアセタール、ポリ塩化ビニリデン、テトラ フルオロポリエチレン等を用いることができる。本発明 で用いるイオン導電体としてはアルカリ金属塩またはプ ロトン酸と、ポリエーテル、ポリエステル、ポリイミン 等の極性髙分子との複合体、あるいはこれらの髙分子を 30 セグメントとして含有する網目状、又は架橋状高分子と の複合体を用いることができる。ポリエーテル、例えば ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコー ルあるいはそれらの共重合体は分子量および重合度の異 なる液状および粉末状の試薬が市販されており、簡便に 用いることができる。すなわち、ポリエチレングリコー ル、ポリエチレングリコール・モノエーテル、ポリエチ レングリコール・ジエーテル、ポリプロピレングリコー ル、ポリプロピレングリコール・モノエーテル、ポリプ ロピレングリコール・ジエーテル等のポリエーテル類、 またはこれらのポリエーテル類の共重合体であるポリ (オキシエチレン・オキシプロピレン) グリコール、ポ **リ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール・** モノエーテル、またはポリ(オキシエチレン・オキシブ ロピレン)グリコール・ジエーテル、これらのポリオキ シアルキレン類と、エチレンジアミンとの縮合物、りん 酸エステルや飽和脂肪酸または芳香族エステル等を用い ることができる。さらにポリエチレングリコールとジア ルキルシロキサンの共重合体(例えば、成瀬ら、Polyme r preprints, Japan Vol. 34, No. 7, 2021 ~2024(198 50 着5した構造、図3は本発明の固体電解質薄膜1が薄い

5)、および特開昭60-217263号公報)、ポリエチレング リコールと無水マレイン酸の共重合体(例えばC.C.Lee ら、 Polymer, 1982. Vol.23 May 681~689)、およびポ リエチレングリコールのモノメチルエーテルとメタクリー ル酸との共重合体(例えば、 N. Kobayashiら、J. Physic al Chemistry. Vol.89, No.6, 987~991(1985))はそれ ぞれアルカリ金属イオンとの複合体を形成し、室温での イオン伝導度が10-5~10-4S・cm-1であることが知られ ており、本発明に有用な薄膜電解質を構成する材料とし て好適である。

【0013】上記のポリエーテル類は分子量 150以上の 低分量のものであってよく、また上記高分子にはプロピ レンカーポネート、アープチロラクトン、エチレンカー **ポネート、メチルフラン、ジメトキシエタン、ジオキソ** ラン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチル ホルムアミド、ジメチルサルホキシド、メチルテトラヒ ドロフラン、スルホラン、メチルチオフェン、メチルチ アゾール、エトキシメトキシエタンの1種またそれ以上 の溶媒を加えて用いてもよい。

【0014】これらの高分子化合物と複合体を形成する ものとしては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属塩 またはプロトン酸を用いることができる。陰イオンとし てはハロゲンイオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イ オン、トリフッ化メタンスルホン酸イオン、ホウフッ化 イオン等がある。フッ化リチウム(LiF)、ヨウ化ナトリ ウム (NaI)、ヨウ化リチウム (LiI)、過塩素酸リチウム (LiClO₄)、チオシアン酸ナトリウム (NaSCN)、トリフ ッ化メタンスルホン酸リチウム (LiCF₈ SO₈)、ホウフッ 化リチウム(LiBF4)、ヘキサフッ化りん酸リチウム(Li PF₆)、りん酸 (H₂ PO₃)、硫酸 (H₂ SO₄)、トリフッ化メタ ンスルホン酸、テトラフッ化エチレンスルホン酸 C2F4 (SO₃ H)₂ 、ヘキサフッ化プタンスルホン酸 C₄ F₆ (SO₃ H) 4 、などを具体例として挙げることができる。

【0015】高分子薄膜中にイオン導電体を充填する方 法としては、①溶媒に溶解させたイオン導電体、または 溶媒中にゾル状またはゲル状に微分散させたイオン導電 体を固体高分子多孔性薄膜に含浸させるか、塗布または スプレーした後溶剤を除去する、②多孔性薄膜の製造工 程でイオン導電体の溶液または、そのゾルまたはゲル状 の分散溶液を混合した後製膜する、3イオン導電体の単 量体や可溶性プレカーサーを固体高分子多孔性薄膜に含 浸させるか、塗布またはスプレーした後、空孔内で反応 させる、等の方法を用いることができる。

【0016】本発明のエレクトロクロミック素子の封止 構造は特に限定されず、例えば、図1~3の如き構造で することができる。図1については後の実施例で詳しく 説明するが、図2は電解質薄膜1をガラス電極2,3で 挟持するに当り、周囲にポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム等からなるスペーサ4を配置して接

40

ことを考慮して、ガラス電極2、3のうち一方について 封止部材6を用い側面で封止した構造である。

【0017】このような構造の素子の封止用接着剤とし て本発明は放射線硬化接着剤としては紫外線硬化接着剤 が好ましく用いられる。紫外線硬化接着剤としては、重 合性オリゴマーに反応性希釈剤、共重合開始剤、添加 剤、有機溶剤等を加えたものである。重合性オリゴマー としてポリエステルアクリレート、エポキシアクリレー ト、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレー ト、シリコンアクリレート等があり、反応性希釈剤とし 10 て、N-ピニル-2-ピロリドン、2-エチルヘキシル アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イ ソポニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロ イルホスフェートあるいは1-6-ヘキサンジオールジ アクリレート、1-3-プタンジオールジアクリレー ト、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチ レングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコ ールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアク リレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジ ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、等がある。 これらは組成物の粘度コントロール、密着性、柔軟性向 上に用いられる。

【0018】光重合開始剤としては、イソプロピルベン ゾインエーテル、イソプチルベンゾインエーテル等のベ ンゾインエーテル系、1-ヒドロキシシクロヘキシルフ ェニルケトン、ベンジルジメチルケタール等のケタール 系、2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、 4-イソプロピルー2-ヒドロキシー2-メチループロ ピオフェノンなどのアセトフェノン系、ベンゾフェノ ン、oーベンゾイル安息香酸メチルなどのベンゾフェノ ン系、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサ ントン等のチオキサントン系が用い得る。

【0019】接着剤の粘度は、エレクトロクロミック電 極面への侵入を防ぐために7000~ 50000センチストーク ス、より好ましくは 10000~ 45000センチストークスで あることが好ましい。接着剤の適用硬化は可視光・紫外 光等で行なう。ランプは高圧水銀ランプ(254, 313, 36 5, 405nm)、超高圧水銀灯(250~600nm)、メタルハイラ ンドランプ(250~600nm)、キセノンランプ(300~110n m)、紫外線蛍光灯(300~400nm)などがあるが、他にエキ 40 シマーレーザー(XeCl, XeF, KrF)を用いることもでき る。可視光のみで硬化する場合はネオンヘリウムレーザ 等も用いる。

【0020】なお、エレクトロクロミック素子の電極は 還元着色するカソーディック材料と酸化着色するアノー ディック材料の2種類ある。代表的な還元着色材である WOs では、WOs は電解質からのH⁺ (Li ⁺) と電源から の電子が注入されるとWO₃(無色) + H + +xe=H , WO 3(青色)の反応を行なう。この反応は可逆的であるが、 H. WO。の状態で電源回路を開放すると、青色(還元状 50 質膜と親和性の良いウレタンアクリレート系接着剤でシ

態)は長時間保持される。還元着色材としてはWO。のほ か、IrO x , MoOa, MoS2, V2O5, MgWO4 , Nb2O5 , Ti O2, W4O8(C2O4): などを用いることもできる。EC電板 は 500~1500Å程度の厚さであるが、これは透明導電膜 上に形成する。

【0021】透明導電膜は集電電極であり、酸化インジ ウム錫 (ITO)、酸化錫などで形成する。厚さは1000~20 00Åが一般的である。透明導電膜はガラス板等の透明基 板上に形成する。また、対極にはH2・O3の発生の少 なく、電気化学的酸化還元反応に対して可逆性のよい、 電気容量の大きい材料が用いられる。具体的にはガーボ ン、還移金属化合物とカーボンとの複合材または金属酸 化物とカーボンの複合材などがある。対極の厚さは1000 **Å~10μm程度である。**

【0022】EC電極と対極との間に電源から電圧を印 加するが、WO。 に還元時には負の電圧をかけ、電圧は1. 3~2.8 V程度である。また、対極側にもEC電極(電 極II)を配することができ、電極 I(WO2)の還元着色に 加えて、電極IIに酸化着色型の電極材料、例えばIr0: 20 などを用いると、着色効率の高いECDを作製できる。 また、電極IIにも結晶状態の異なるWO。 を用いてもよ い。またはNiO r , CoO r 、プリシアンプルー、ポリア

[0.023]

ニリンなどが用いられる。

【作用】封止用接着剤として紫外線硬化接着剤を用いた ことにより、硬化時間が短時間化し、エレクトロクロミ ック電極表面への侵入が防止されると共に、硬化接着剤 の耐久性にも優れる。また、本発明の固体薄膜電解質 は、環境温度、例えば、-10℃~30℃において十分なイ オン導電性を有するため、作動温度範囲が広く、また電 解質が柔軟性を有する固体状薄膜であるため、組立てお よび取扱いが容易である。従って、液漏れがなく、均質 な厚さをもち、大面積の素子を与えることが容易にで き、また形状もさまざまに選ぶことが可能である。

[0024]

30

【実施例】図1に示す構造のエレクトロクロミック素子 を作製した。固体電解質薄膜11としてポリエチレン微多 **孔膜中に、ポリエチレングリコールモノエーテルに電解** 質としてのトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを溶 解させた電解質溶液を含浸したもので、厚みが4μm、 イオン導電率が2×10-4 S/cmの特性を有するものを用

【0025】EC電極14として、透明ガラス基板(ノン アルカリガラス、3mm厚)に上に形成した透明電極(IT 0、厚み2000Å) 13上にWO。を厚み3000Åに成膜した。 対極16はガラス基板(ノンアルカリガラス、3㎜厚)15 上に透明電極(ITO、厚み2000Å) を成膜したものであ る。ガラス基板12、15間に固体電解質薄膜11を図1の如 く挟持し、周囲をガラス基板、各構成電極層および電解 ールした。図1のようなシール構造では、接着剤の粘度 は3000センチストークスより高いものが望ましい。

【0026】比較のために、UV硬化接着剤に代えてエ ポキシ接着剤を用いて加熱硬化させた。硬化は25℃、30 分であった。こうして得られた実施例及び比較例のEC 素子特性比較を下記表に示す。ここに、シール性能は揮 発性の高い溶媒、ここではベンシルシアナイドがシール 可能であるか否か、試験を行った。硬化時間の測定はエキ

*ポキシ系接着剤の場合は40℃で行った。硬化時間は剪断
強度が 50kgf/cm² に達した時間とした。高温硬化型の
エポキシ接着剤はエレクトロクロミック素子の性能を低
下させるので好ましくない。従って常温硬化型の接着剤
を用いることになるため、硬化時間が長くなり、電極層
への染み込みも多くなる。

[0027]

UV硬化接着剤

シール性能

60℃, 800hr

硬化時間

20秒

電極へのしみ込み

無

はがれ特性

良好

[0028]

【発明の効果】本発明によるEC素子では、シールが短 時間で硬化するためEC電極への接着剤のしみ込みが防 止され、動作不能領域は発生せず、また硬化性が優れ、 長期耐熱シール性、耐光性等の耐久性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例のエレクトロクロミック (EC) 素子の 20 15…ガラス基板 断面図である。

【図2】EC素子の断面図である。

エポキシ接着剤

60℃, 300hr

40分 (40℃)

有

やや不良

【図3】 EC素子の断面図である。

【符号の説明】

11…固体電解質薄膜

12…ガラス基板

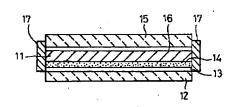
13…透明電極

14…E C電極(WO3)

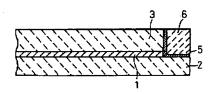
16…対極

17…シール

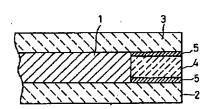
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 向田 久美子

埼玉県入間郡大井町西鶴ケ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内